



TITLE:

Studies on Electrolytes for High-Voltage Aqueous Rechargeable Lithium-ion Batteries(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yokoyama, Yuko

CITATION:

Yokoyama, Yuko. Studies on Electrolytes for High-Voltage Aqueous Rechargeable Lithium-ion Batteries. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21787>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2019-04-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	横山 悠子
論文題目	Studies on Electrolytes for High-Voltage Aqueous Rechargeable Lithium-ion Batteries (高電圧水系リチウムイオン二次電池のための電解液に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は水溶液を用いたリチウムイオン二次電池の最も大きな課題である低い作動電圧を拡大させることを目的とし、水溶液の電位窓の決定因子を解明するとともに、高電位電極のサイクル特性を向上させる添加剤を探索した研究成果をまとめたもので、序論及び2部5章で構成されている。</p> <p>序論では、水系リチウムイオン二次電池（ARLB）の特徴について概説している。電池電圧およびサイクル特性の向上のために、電極劣化の抑制や、適切な電解液の選択が必要不可欠であることを示している。特に電解液においては、高濃度電解液が電池性能に有利であることが多いが、その性質と電池性能向上との関連性について基礎的な見地からの研究例は少ない。また、電気化学の理論は希薄系ではよく確立されているが、高濃度系に関する知見が少なく、高濃度電解液に対する基礎的な見地からの考察が希求されている。そこで、高濃度系の電気化学の重要性を改めて示し、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、種々の電解質を用いて異なる濃度の電解液を調製し、その電位窓について基礎的に調べている。電位窓の大きさは、pH および水の濃度と関係しており、電解質の種類には依存しないことを明らかにしている。まず、中性の溶液中では酸性や塩基性の溶液中よりも電位窓が大きくなり、これを電極近傍の局所 pH が大きく変化することより説明している。また、水の濃度が低いほど電位窓が大きくなる傾向が見受けられ、これは水の濃度減少による水分解の反応速度の低下が、特に非可逆反応である酸素発生反応に影響を及ぼしたためであると結論づけている。</p> <p>第2章では、中性電解液中での電極近傍の局所 pH 変化についての測定法を確立している。H⁺イオンや OH⁻イオンの消費や生成を伴う電極反応では、電極近傍の局所 pH がバルク水溶液に対して大きく変化し、反応自身に影響を与えることが予想される。しかし、局所 pH はその重要性が高いにも関わらず、測定が困難で多種多様な結果の報告がある。種々の測定法の中で、比較的信頼性の高い方法として回転リングディスク電極を用いた方法を選択しているが、既報の方法では中性溶液に用いることができない。そこで、水の自己プロトリス反応を考慮することにより、測定理論を任意の pH において適用できるように拡張している。また、得られた理論の整合性について実験を通じて確認し、局所 pH の測定が中性溶液中でも可能であることを示している。また、高濃度における水素発生時の局所 pH 変化についても測定し、任意の電流における局所 pH 変化は電解質濃度に依存しないことを明らかにしている。</p> <p>第3章では、飽和濃度の有機スルホン酸塩を溶解させた水溶液を ARLB の電解液として用いることで、高電位正極である LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の Li⁺イオン挿入脱離反応が水溶液中で進行することを初めて見出している。この電極の反応電位は 1.7 V (vs. SHE) と、用いた中性の電解液における熱力学的な酸素発生電位よりも 0.9 V も高く、電位窓の貴電位側への拡張がこの電極の動作を可能にしている。この電位窓の拡張の理由については、水濃度の低下に加えて、有機スルホン酸アニオンが電極に吸着して水の侵入を</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	横山悠子
<p>防いでいることが示唆されている。</p> <p>第4章では、鎖長や構造の異なる5つの有機スルホン酸の飽和水溶液を ARLB の電解液として用い、その電解液中で $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極への Li^+ イオンの挿入脱離反応を観測することで、有機スルホン酸の構造の違いがサイクル安定性に与える影響について調べている。これらの電解液の中で、鎖長が最も短い methanesulfonate の飽和溶液を用いた際に、サイクル安定性が向上が見られ、鎖長により電極表面への有機スルホン酸イオンの吸着構造が異なることが示唆されている。</p> <p>第5章では、ARLB の電解液としても利用されている疎水性イオン液体（IL）－水（W）の二相系に着目し、その IL 相の熱力学的性質について調べている。IL－W の二相系は平衡状態においては、IL 相に微量の水が混入しており、IL 相の特性の理解は高濃度電解液の理解にもつながると期待できる。イミダゾリウム塩およびアンモニウム塩からなる混合 IL を用いて、IL－W 二相系を形成し、IL の混合比を変化させながら、イミダゾリウム塩の水への溶解度を測定することで、IL 相におけるイミダゾリウム塩の活量を種々の温度で決定している。IL の混合比に対する活量の変化挙動は正則溶液モデルを用いて考察がなされている。イミダゾリウム塩のモル分率 0.3 以下においてはこのモデルからの解離が見られ、IL 相の混合状態が変化している可能性が示唆されている。また、イミダゾリウム塩の IL 相から W 相への相移行ギブスエネルギーおよびエンタルピーについても求めている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は水溶液を用いたリチウムイオン二次電池の最も大きな課題である低い作動電圧を拡大させることを目的とし、水溶液の電位窓の決定因子を解明するとともに、高電位電極のサイクル特性を向上させる添加剤を探索した研究成果をまとめたものであり、主な成果は次のとおりである。

1. 様々な電解液を用いて、電位窓を調べた結果、その広さは pH および水の活量に依存し、電解質塩の種類には依存しないことを見出した。また、中性の電解液が酸性や塩基性の電解液よりも広い電位窓を示し、これは局所 pH 変化に起因することを明らかにした。
2. 電極近傍の局所 pH 変化について、新規な電気化学測定法を構築して、実測するとともに、実測値と理論値との整合性もあることを明確にした。
3. 有機スルホン酸塩を溶解させた電解液を調製し、電位窓を高電位側に拡大させることにより、酸素発生電位よりも 0.9 V 高く、リチウム金属基準で約 5 V を示す高電位正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電反応が可能であることを見出した。さらに、種々の有機スルホン酸塩を用いた結果、鎖長が最も短いメタンスルホン酸塩が電極反応の安定性に最も効果を示し、これは電極上での吸着構造の相違に起因することを提案している。
4. イオン液体と水溶液を用いたリチウムイオン二次電池の基礎研究として、イオン液体中の構成イオンの活量を決定し、またそのほかの熱力学量についても明確にした。

以上、本論文は、高濃度電解液における電位窓の決定因子を解明するとともに、サイクル特性を向上させる添加剤の影響についても述べられており、ARLB の電解液設計の指針を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。